

からなる絶縁層を積層した積層板。

(従来の技術)

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来のフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅箔積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバラバラよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。また、寸法安定性が悪く、高周波回路の設計時に問題を生じている。

この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目を浴び、銅箔積層板への応用が試みられている。しかし、高周波回路の設計には、特定の誘電率の制御、高寸法安定性が求められ、これをすべて満足できる材料がなかった。

(a) ~ (c) 成分の和 100重量部を基準として、
(a) + (b) 成分が99~100重量部、(c)成分が1~90重量部であることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。
本発明の第2は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。
本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。
本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。
本発明の第6は、金属箔ベース上に上記第4発明の硬化複合材料からなる絶縁層を積層した積層板を提供する。

最後に本発明の第7は、金属箔ベース上の少なくとも片面に上記第4発明の硬化複合材料からなる

からなる絶縁層を積層した積層板。

(9) 金属箔ベース上の少なくとも片面に請求項6記載の硬化複合材料からなる絶縁層が積層されており、かつ該絶縁層の少なくとも最裏層に金属箔が積層されていることを特徴とする金属箔積層板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。

さらに本発明は、該樹脂組成物と基材からなる複合材料、その硬化体、硬化体と金属箔からなる積層体、および硬化体と金属箔からなる積層体に関する。

本発明の樹脂組成物は、硬化後において優れた誘電特性、耐薬品性、耐熱性、寸法安定性、機械性を示し、電気絶縁、宇宙・航空機器等々の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等に用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、セミリジッド基板、放熱性に優れた基板等

(本発明が解決しようとする課題)

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を損なうことなく、誘電率を制御し、かつ優れた寸法安定性を兼ね備え、かつ硬化後において優れた耐薬品性と耐熱性を示す硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は上述のような課題を解決するため、に炭素材料を兼ねた結果、本発明の目的に合った樹脂組成物を見出し本発明を完成するに至った。本発明は次に述べる7つの発明より構成される。

(a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b) トリアリルイソシアヌレート、および(c) 無機充填材からなる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であって、(a)成分と(b)成分の和 100重量部を基準として (a)成分が98~40重量部、(b)成分が2~60重量部であり、かつ

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑩ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A) 平4-91160

⑩ Int. Cl. ⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

C 08 L 71/12 ⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

B 32 B 15/08 ⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

C 08 K 27/28 ⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

// C 08 F 289/02 ⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日

⑩ 特許庁 平成4年(1992)3月24日



(II)

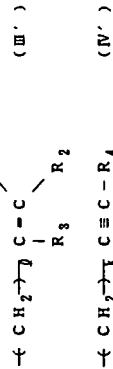
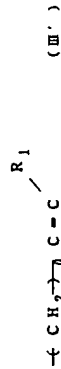
以上の7つの発明について以下に詳しく説明する。
まず本発明の第1および第2である酸化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とその硬化体について説明する。

酸化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の(1)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル樹脂類に対して開環として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む官能基を導入したものを指す。その好適な例としては、例えば次の一般式(I)で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(II)のアルケニルハライドおよび/または一般式(III)のアルケニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、



(式中、mは1~6の整数であり、jは次の(II)で表わされる単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル樹脂であり、

Xおよび/またはY、下記アルケニル基および/またはアルケニル基がそれぞれ共有的にポリフェニレンエーテル樹脂に結合している樹脂を挙げる
ことができる。



(式中のj、k、R₁~R₄は前記の通り)

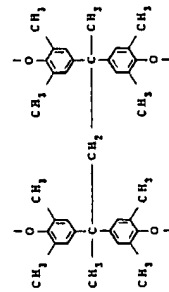
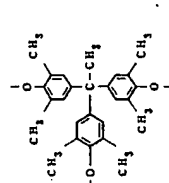
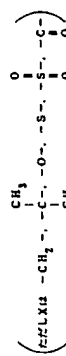
次に、一般式(I)のポリフェニレンエーテル樹脂について説明すると、Qの代表的な例としては、次の4種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。

(以下余白)

(式中、A₁、A₂は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を意味し、Xは脂肪族炭化水素基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、炭素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を意味し、Yは脂肪族炭化水素基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素基およびそれらの置換誘導体、アララルキル基およびそれらの置換誘導体を意味し、Zは炭素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を意味しA₂と直接結合した2つのフェニル基、A₂とX、A₂とY、A₂とZの結合位置はすべてフェニル性水素基のオルト位およびパラ位を示し、rは0~4、sは2~6の整数を意味す。)

具体例として、

(以下余白)



等がある。

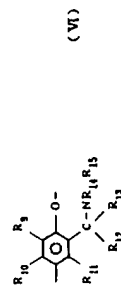
一般式(I)中のjで表わされるポリフェニレンエーテル樹脂中には、該ポリフェニレンエーテル樹脂の耐熱性、熱安定性を低下させない限りにおいて以下に述べる単位または基のうちの一種または二種以上が含まれていてもよい。

1) 次の一般式で表わされる単位であって(II)以外のもの、



(式中、R₅~R₈は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を意味す。)

11) 次の一般式で表わされる単位、



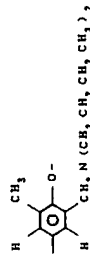
特開平4-91160 (5)

設メチルなどの不飽和結合を持つ重合性モノマーをグラフト重合させて得られる単位または末端基。一般式 (V) の単位の例としては、



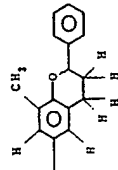
等が挙げられる。

一般式 (VI) の単位の例としては、



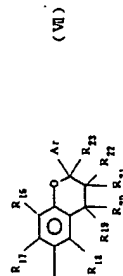
等が挙げられる。

一般式 (VII) の末端基の例としては、



(式中、 $R_9 \sim R_{15}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を置き、 R_{14} 、 R_{15} が同時に水素であることはない。)

以下に、次の一般式で表わされる末端基、



(式中、 $R_{18} \sim R_{20}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を置き、 $R_{21} \sim R_{23}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基を置き、 A_r はアリール基、置換アリール基を表わす。)

以下に、上記式 (II) および一般式 (V) ~ (VII) の単位または末端基に対し、スチレン、メタクリル

等が挙げられる。

次に一般式 (IV) のアルケニルハラライドの具体的な例を挙げると、アリルクロライド、アリルプロマイド、アリルアセテート、4-プロモ-1-ブテン、トランス-および/またはシス-1-プロモ-2-ブテン、トランス-および/またはシス-1-クロロ-2-ブテン、1-クロロ-2-メチル-2-プロペン、5-プロモ-1-ペンテン、4-プロモ-2-メチル-2-ブテン、6-プロモ-1-ヘキセン、5-プロモ-2-メチル-2-ペンテン等がある。

一般式 (IV) のアルケニルハラライドの具体的な例を挙げるとプロパルギルクロライド、プロパルギルプロマイド、プロパルギルアセテート、4-プロモ-1-ブチン、4-プロモ-2-ブチン、5-プロモ-1-ペンチン、5-プロモ-2-ペンチン、1-ヨード-2-ペンチン、1-ヨード-3-ヘキシン、6-プロモ-1-ヘキシン等がある。

これらのアルケニルハラライドおよびアルキル

ハラライドは、一種のみあるいは二種以上をあわせて用いることができる。

本発明の (a)成分に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば特開昭84-59828号、同84-59829号、特開平1-113425号、同1-113426号、特開平1-52041号、同1-53703号に開示された方法に従い、一般式 (I) のポリフェニレンエーテル樹脂を有機金属でメタル化し、続いてアルケニルハラライド (IV) および/またはアルキルハラライド (V) で置換反応することにより製造することができる。

本方法に従って製造されるポリフェニレンエーテル樹脂は、少なくとも次の二種ないし三種の構造式で表わされる単位より構成される。

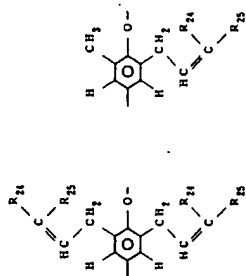
(以下余白)

特開平4-91160 (6)

以上20重量%以下の範囲である。本発明に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかしながらハロゲンが特に酸素、臭素である場合には、本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物に耐熱性を付与する効果がある。耐熱性を付与する場合、ハロゲンの含有量は1重量%以上である。しかし30重量%を超えるとポリフェニレンエーテル樹脂自体の熱安定性が低下するので好ましくない。

上記の方法で得られる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、以下に述べる樹脂とアリルプロマイド、アリルクロライド、プロパルギルプロマイド、プロパルギルクロライドの反応生成物からなる樹脂を挙げることができる。

2,6-ジメチルフェニールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のポリスチレングラフト共重合体、



(式中、 R_{24} 、 R_{25} は各々独立に水素、アルキル基、フェニル基を表わす。)

具体的な例としては、米国特許第342082号に開示されているような2-アリル-6-メチルフェニールと、2,8-ジメチルフェニールの共重合体、米国特許第328139号に開示されているような2,8-ジアリル-4-プロモフェニールと、2,8-ジメチル-4-プロモフェニールの共重合体、特公昭83-47733号に開示されているような2,6-ジブフェニルフェニールと、2,6-ジメチル

を導入して得られる樹脂も本発明に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例の一つである。

本発明において用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の不飽和基の含量の範囲は、次式の定義に従った場合 0.1モル%以上 100モル%以下、より好ましくは 0.3モル%以上 50モル%以下が好適である。

$$\text{不飽和基の含量} = \frac{\text{不飽和基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100 \quad (\text{モル}\%)$$

不飽和基の含量が 0.1モル%を下まわると硬化後の耐腐蝕性の改善が不十分となるので好ましくない。逆に 100モル%を越えると硬化後において非常に脆くなるので好ましくない。

また本発明において用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度 η_{sp}/C が 0.1~1.0 の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂

たらず。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の (c)成分として用いられる無機充填材とはガラスバルーン、シリカバルーン、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、酸化アルミニウム、タルク、マイカ、ガラスビーズ、チタン酸バリウムなどが挙げられ、それぞれ単独で、または二種以上併せて用いることができるが、これらに限定されない。バルーン状の無機充填材は、中空状であるため誘電率を低く抑え、誘電損失も低くするとともに、寸法安定性、耐熱性を向上させる効果がある。サイズは 100 μm 以下が好ましい。

シリカ、アルミナ、二酸化チタンなどの誘電率の高い無機充填材を用いることにより、これを含む硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物からなる成形物の誘電率を広範囲に亘って任意に制御することができる。

以上説明した (a)~(c) の 3つの成分のうち (a)成分と (b)成分の配合割合は、両者の和 100重量部を基準として (a)成分が 98~40重量部、(b)

成分が 2~60重量部であり、より好ましくは (a)成分が 95~50重量部、(b)成分が 5~10重量部の範囲である。

(b)成分が 2重量部以下では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に 60重量部を越えると耐薬品性、耐熱性、吸湿特性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料となるので好ましくない。

また (c)成分の配合割合は、(a)~(b)成分の和 100重量部を基準として (a)+(b)成分が 99~10重量部、(c)成分が 1~90重量部であり、より好ましくは (a)+(b)成分が 95~20重量部、(c)成分が 5~80重量部、さらに好ましくは (a)+(b)成分が 90~30重量部、(c)成分が 10~70重量部の範囲である。

(c)成分が 90重量部を越えると耐薬品性が不十分であったり、硬化するように金属屑等と接合させた場合、接合強度が得られず好ましくない。

本発明において、(a)成分として不飽和基と同時には臭素または塩素を含むポリフェニレンエー

テル樹脂のものが製造できる。フィロムの製造に用いた組成は、特に限定するものではないが、(a)成分と (b)成分の和 100重量部を基準として (a)成分が 98~50重量部、(b)成分が 2~50重量部の範囲であり、かつ (a)+(b)成分が 90~30重量部を基準として (a)+(b)成分が 95~20重量部、(c)成分が 5~80重量部の範囲である。 (b)成分が上記の範囲未満では前述の通り耐薬品性や金属屑との接合性が不十分であり好ましくない。逆に上記の範囲を越えるとフィロムが脆くなったり、べたつきが生じて取り扱い性に劣るため好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的でラジカル開始剤や硬化剤を含有させて使用してもよい。

ラジカル開始剤としては、通常の過酸化物が使用できる。

本発明の樹脂組成物は、上記のラジカル開始剤、

ル樹脂を用いると、難燃性の樹脂組成物を得ることができ、難燃性を付与するための好ましいハロゲン含量は、(a)~(c)成分の和を基準として 5重量%以上、より好ましくは 10重量%以上である。

上記の (a)~(c) の 3つの成分を混合する方法としては、三者を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。

溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒などが好適で、あるいは二種以上を組み合わせる。

本発明の樹脂組成物は、特に限定するものではないが、フィロム状として良好に使用することができる。その製造方法としては、例えば通常の溶融成形法（キャスティング法）等が利用できる。任

意の他の用途に応じて所望の性能を付与する目的で本来の性質を損ない範囲の量の添加剤を配合して用いることができる。添加剤としては、難化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などが挙げられる。また難燃性の一例の向上を図る目的で、塩素系、臭素系、リン系の難燃剤や、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 NaSbO_3 、 $1/4\text{H}_2\text{O}$ 等の難燃剤を併用することもできる。さらには、例えばアリルグリシジルエーテル、グリンジルメタクリレート、グリンジルアクリレートなどの架橋性のモノマー、ポリフェニレンエーテルをはいれめとする熱可塑性樹脂、あるいは他の熱硬化性樹脂を一種または二種以上配合することも可能である。

本発明の第2の硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、以上に述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。

加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤、硬化剤の有無やその種類によっても異なるが、80〜300℃で、より好ましくは150〜250℃の範囲で選ばれる。また時間としては1分〜10時間程度、より好ましくは1分〜5時間である。

得られた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、赤外吸収スペクトル法、高分解能質量分析法、元素分析、熱分解ガスクロマトグラフィー等の方法を用いて樹脂組成を解析することができ、

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、特に限定するものではないが、フィルム状として良好に使用することができる。

またこの硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、第4発明として後述する硬化複合材料と同様、金属板および/または金属板と張り合せて用いることができる。

次に本発明の第3および第4である硬化性複合材料とその硬化体について説明する。

本発明の硬化性複合材料は、本発明の第1とし

て上で説明した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材より構成される。本発明に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チャップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布またはガラス不織布；セラミック繊維布、アスベスト布、金属繊維布およびその他成りもしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙・ガラス繊維紙などの天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは二種以上併せて用いられる。

本発明の硬化性複合材料における基材の占める割合は、硬化性複合材料100重量部を基準として5〜90重量部、より好ましくは10〜80重量部、さらに好ましくは20〜70重量部の範囲である。基材が5重量部より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性及び強度が不十分であり、また基材が90重量部以上となると、

本発明の第4の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば該硬化性複合材料を加熱収縮機に合わせ、加熱加圧下に各層間を接合せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。また一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を積み重ねて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。

層構成と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に進行されるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ樹脂成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で硬化することによって硬化させることができる。

成形および硬化は、温度80〜300℃、圧力0.1〜1000kg/cm²、時間1分〜10時間の範囲、より好ましくは、温度150〜250℃、圧力1〜500

kg/cm²、時間1分〜5時間の範囲で行うことができる。

最後に本発明の第5、第6、および第7である樹脂体、複合板、金属張り複合板について説明する。

本発明の樹脂体とは、本発明の第4として上で説明した硬化複合材料と金属板より構成されるものである。また複合板とは、同じく硬化複合材料と金属板より構成されるものであり、金属張り複合板とは、硬化複合材料、金属板、および金属板より構成されるものである。

ここで用いられる金属板としては、例えば銅板、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5〜200μm、より好ましくは5〜100μmの範囲である。

また金属板としては、例えば鉄板、アルミニウム板、ケイ素鋼板、ステンレス板等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、0.2mm〜10mm、より好ましくは0.2mm〜5mmの範囲である。金属板は使用に先立ち、その接着性を改善するため研

金属板が研削される。この際金属板は最表層として用いられるが、最表層以外に中間層として用いてもよい。

上記の他、研削と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

金属板および金属板の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

上記の層構成と硬化は、本発明の第4と同様の条件で行うことができる。

【実施例】

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

（実施例1）

平均収率14%、 $\eta_{sp}/C=0.82$ (30℃、0.5g/dl、クロロホルム溶液)のアリル基置換ポリフェニレンエーテルを特開昭64-99829号に開示さ

樹脂や研削布によるサンディング、浸式ブラスト、乾式ブラスト等の機械的研削を行い、さらに樹脂、エッチング、アルマイト処理、化成膜処理等を施して用いることができる。アルミニウム板では、研削後炭酸ナトリウムで脱脂し、水酸化ナトリウムでエッチングするのが好ましいが、特にこの方法に限定されない。

本発明の樹脂体、複合板、および金属張り複合板を製造する方法としては、例えば本発明の第3として上で説明した硬化性複合材料と、金属板および/または金属板を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接合せしめると同時に硬化させる方法とを挙げることができる。

例えば樹脂体においては、硬化性複合材料と金属板が任意の層構成で積層される。金属板は表面としても中間層としても用いることができる。複合板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。

金属張り複合板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料を介して

れた公知の方法にしたがって $\eta_{sp}/C=0.56$ のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)より合成した。

このアリル基置換ポリフェニレンエーテルとトリアルシルシシアヌレート、シリカバルーン、開始剤、熱硬化剤および熱硬化剤を表1に示した組成でクロロホルムに溶解または分散させ、チフロン板上に流して成膜した。得られたフィルムは厚さが約100μmであった。成膜性は良好であった。

このフィルムをエアーオーブン中で乾燥させた後、真空プレス中で200℃×80分の条件で成形、硬化させ、厚さ約1mmの硬化物を得た。

この硬化物はトリクロロエチレン中で5分間煮沸しても外観に変化は認められなかった。物性を表1に示す。

（比較例1）

実施例1に示した組成のうちシリカバルーンを、用いなかった以外は同じ条件でフィルムを作成した。

特開平4-91160 (13)

(比較例2～3)

無機充填材を用いないで裏1に示す組成で行った以外は実施例2～4とおなじ条件で膜層体を得た。

〔発明の効果〕

本発明の硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物は誘電特性に優れ、かつ広範囲に亘って誘電率を制御することができる。また耐熱性、寸法安定性にも優れており、電気配線、電子配線、宇宙・航空機配線等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料として有用である。とくに片面、両面、多層プリント基板、セミリジッド基板、金箔ベース基板、多層プリント基板用プリプレグとして好適に用いられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁護士 野崎 剛也